

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2005 年 8 月 25 日 (25.08.2005)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/078160 A1

(51) 国際特許分類: C25B 1/10, 9/00, 15/08

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/002420

(22) 国際出願日: 2005 年 2 月 17 日 (17.02.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2004-042040 2004 年 2 月 18 日 (18.02.2004) JP  
特願2004-042041 2004 年 2 月 18 日 (18.02.2004) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社  
荏原製作所 (EBARA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1448510 東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号 Tokyo (JP).  
独立行政法人産業技術総合研究所 (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞ヶ関 1-3-1 Tokyo (JP).

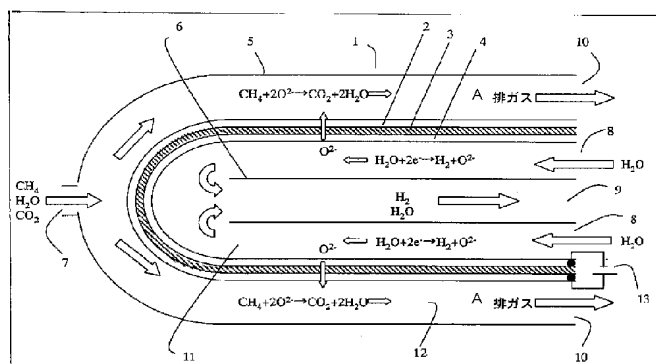
(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 嘉藤 徹 (KATO, Tohru) [JP/JP]; 〒3058568 茨城県つくば市梅園 1-1-1 つくば中央第 2 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 野崎 健 (NOZAKI, Ken) [JP/JP]; 〒3058568 茨城県つくば市梅園 1-1-1 つくば中央第 2 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 横田 洋 (YOKOTA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒2518502 神奈川県藤沢市本藤沢 4-2-1 株式会社荏原総合研究所内 Kanagawa (JP). 松村 知 (MATSUMURA, Chi) [JP/JP]; 〒2518502 神奈川県藤沢市本藤沢 4-2-1 株式会社荏原総合研究所

[続葉有]

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING HYDROGEN AND APPARATUS THEREFOR

(54) 発明の名称: 水素の製造方法及び装置



A WASTE GAS

(57) Abstract: An electrolytic cell of structure suited to a process for producing hydrogen through electrolysis of steam wherein in an electrolytic cell partitioned into an anode side and a cathode side by a diaphragm of solid oxide electrolyte, a reducing gas is fed into the anode side and steam into the cathode side with electric power applied to the anode and cathode electrodes. In one aspect, there is provided a hydrogen production apparatus through high-temperature steam electrolysis technique, comprising an electrolytic cell partitioned into an anode side and a cathode side by a diaphragm of solid oxide electrolyte, a conduit for feeding a reducing gas into the anode side of the electrolytic cell and a conduit for feeding steam into the cathode side of the electrolytic cell, characterized in that a metal cermet being stable in reducing atmosphere is used as the materials of the anode and cathode electrodes. In another aspect, there is provided a process for producing hydrogen through high-temperature steam electrolysis, comprising, with the use of a high-temperature steam electrolyzing apparatus having an electrolytic cell partitioned into an anode side and a cathode side by a diaphragm of solid oxide electrolyte, feeding steam into the cathode side and feeding a hydrocarbon-containing gas into the anode side so as to effect reaction with oxygen ions to thereby reduce the electrolytic voltage, characterized in that a waste gas discharged from the anode side of the electrolyzing apparatus is mixed in the hydrocarbon-containing gas fed into the anode side of the electrolyzing apparatus.

[続葉有]



WO 2005/078160 A1



内 Kanagawa (JP). 山田 宏幸 (YAMADA, Hiroyuki)  
[JP/JP]; 〒2518502 神奈川県藤沢市本藤沢 4-2-1  
株式会社荏原総合研究所内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 社本 一夫, 外(SHAMOTO, ICHIO et al.); 〒  
1000004 東京都千代田区大手町二丁目 2 番 1 号 新大  
手町ビル 206 区 ユアサハラ法律特許事務所 Tokyo  
(JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が  
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,  
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,  
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,  
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI,  
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,

SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,  
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護  
が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA,  
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ,  
BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE,  
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,  
IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),  
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約: 固体酸化物電解質の隔膜によってアノード側とカソード側に仕切られている電解槽のアノード側に還元性ガスを供給し、カソード側に水蒸気を供給して、アノード電極及びカソード電極に電力を供給することによって、水蒸気の電解により水素を製造する方法に適した電解槽の構成を提供する。本発明の一態様は、固体酸化物電解質の隔膜によってアノード側とカソード側に仕切られている電解槽、還元性ガスを電解槽のアノード側に供給する管路、水蒸気を電解槽のカソードに供給する管路を具備する高温水蒸気電解法による水素製造装置であって、アノード電極及びカソード電極の材質として、還元性雰囲気中において安定な金属サーメットを用いることを特徴とする装置に関する。また、本発明の他の態様は、固体酸化物電解質を隔膜として用いて電解槽をアノード側とカソード側に仕切った高温水蒸気電解装置のカソード側に水蒸気を供給し、アノード側に炭化水素含有ガスを供給して酸素イオンと反応させることにより電解電圧を低減させる高温水蒸気電解による水素製造方法において、電解装置のアノード側に供給する炭化水素含有ガスに、電解装置のアノード側から排出される排ガスを混入することを特徴とする水素製造方法に関する。

## 明 細 書

### 水素の製造方法及び装置

#### 技術分野

- [0001] 本発明は、高温水蒸気電解により水素を製造する方法及び装置に関するものであり、特に、固体酸化物電解質隔膜によって電解槽をアノード側とカソード側に仕切った電解装置のカソード側に水蒸気を供給し、アノード側に還元性のガスを供給して電解を行うことによって、電解電力を低減した電解方法において用いるのに適した電解装置に関するものである。

#### 背景技術

- [0002] 水素製造を目的とした水の電解法には、アルカリ水電解、固体高分子水電解、高温水蒸気電解等があるが、アルカリ水電解、固体高分子水電解では電解電圧に1.8V以上を必要とするので、電気効率が80%以下であり、水素製造に必要な電力量が大きい。これに対し、固体酸化物電解質を隔膜として使用して電解槽をアノード側とカソード側に仕切って、カソード側に高温の水蒸気を供給することによって、水蒸気を800℃程度の高温で電解する高温水蒸気電解法は、高温であるために水の分解に熱エネルギーが利用でき、更に電極過電圧や抵抗過電圧が低く抑えられるために、90%以上の電気効率が期待でき、電解電圧は1.5V以下に小さくでき、水素製造に必要な電力量を低減できる。さらに、最近、電解槽のアノード側に天然ガスを供給することによって、固体酸化物電解質隔膜中をカソード側からアノード側へ移動する酸素イオンをアノード側で反応させて、その化学ポテンシャルを水の分解に使用することにより、大幅に消費電力を低下させることのできる電解法が提案されている(米国特許6,051,125)。
- [0003] 上記米国特許で提案されている方法では、電解槽のアノード側に天然ガスを直接供給して、アノード側に存在する酸素イオンと反応させて、その反応エネルギーをカソード側での水の分解に援用するものである。この場合、原理的にはメタンによる復極作用が水の電解電圧を下げるので、理論電解電圧はほぼ0となる。実用的な水電解装置では、これに過電圧を加えた電圧が必要となるが、トータル電圧として約0.5

Vで水電解が可能となると上記米国特許では主張している。

[0004] 通常の高温水蒸気電解に用いられる電解槽は、固体酸化物型燃料電池(SOFC)のセルと材料及び構造とも同じで、水蒸気が導入されて水素が生成するカソード側の電極としては還元雰囲気に適したNiサーメットが用いられ、一方酸素が発生するアノード側の電極としては導電性酸化物、例えばランタンコバルタイト、ランタンマンガネートなどが用いられている。図1に通常の高温水蒸気電解装置の概念を示す。図1に示す装置は、電解装置(電解槽)が固体酸化物電解質隔膜によってカソード側とアノード側とに仕切られており、カソード側に高温の水蒸気を供給してカソード電極及びアノード電極に電力を供給することによって、カソード側で水蒸気の電気分解を行わせて、高純度の水素を得る。水蒸気の電気分解によって発生する酸素イオン $O^{2-}$ は、固体酸化物電解質隔膜を通してアノード側に移動する。

[0005] これに対して、酸素が発生する電解槽のアノード側に還元性ガスを導入して、電解電力を低減しながら水蒸気電解を行なうプロセスにおいては、カソード、アノードとも還元性のガスに曝されることになる。但し、カソード側では原料となる水蒸気が導入され、水素の生成が生じるまでは、金属は高温で水蒸気酸化を起こす可能性がある。アノード側にも、炭素析出抑制のために水蒸気を導入することがあり、また、電極反応により水などの酸性ガスが生成するため、同様に、高温水蒸気酸化を考慮する必要があるが、これに合った電解槽およびプロセス条件は提案されていない。

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、上記に説明した、固体酸化物電解質の隔膜によってアノード側とカソード側に仕切られている電解槽のアノード側に還元性ガスを供給し、カソード側に水蒸気を供給して、アノード電極及びカソード電極に電力を供給することによって、水蒸気の電解により水素を製造する方法に適した電解槽の構成を見出すことを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0007] 上記課題を解決する手段として、本発明の一態様は、固体酸化物電解質の隔膜によってアノード側とカソード側に仕切られている電解槽、還元性ガスを電解槽のアノ

ード側に供給する管路、水蒸気を電解槽のカソードに供給する管路を具備する高温水蒸気電解法による水素製造装置であって、アノード電極及びカソード電極の材質として、400〜1000℃の温度の還元性雰囲気中において安定なセラミックおよび金属からなるサーメットを用いることを特徴とする装置を提供する。

- [0008] なお、本発明においては、電解装置のアノード側には、還元性ガスを供給する。ここで、還元性ガスとは、本発明にかかる水蒸気電解槽において固体酸化物電解質膜を通して電解槽のアノード側に通過してくる酸素と反応して、アノード側での酸素濃度を低下させることのできるガスを意味し、天然ガスやメタン等の炭化水素ガスが含まれる。

#### 図面の簡単な説明

- [0009] [図1]通常の高温水蒸気電気分解装置の概念を示す図である。  
[図2]本発明にかかる高温水蒸気電気分解装置の概念を示す図である。  
[図3]本発明にかかるインターコネクター構造を示す図である。  
[図4]本発明の第2の態様において使用する高温水蒸気電解装置の概念を示す図である。  
[図5]本発明の第2の態様にかかる水素製造方法の一例の概念を示すフロー図である。  
[図6]実施例1で用いた水素製造装置の概念を示す図である。  
[図7]本発明の実施例2で用いた水素製造実験装置の構造を示す図である。  
[図8]本発明の実施例2の結果を示すグラフである。
- [0010] 図2に、本発明にかかる水素製造装置の一態様の概念を示す。本発明にかかる水素製造装置においては、電解装置(電解槽)のカソード側では生成する水素によって、またアノード側では還元性ガスを供給するために、いずれも還元性の雰囲気となる。よって、アノード電極及びカソード電極のいずれも還元性のガスに曝されることになるため、これらの材質として、400〜1000℃の温度の還元性の雰囲気中において安定なセラミックおよび金属からなるサーメットを用いることを特徴とする。
- [0011] なお、電解槽のカソード側では、導入された水蒸気が電気分解されて水素を生成するため、電解槽内のガス組成は、入り口側から出口に向かって変化する。入口で

は最も水素濃度が低く、出口で水素濃度が最も高くなる。電解槽のカソード側に水蒸気だけを供給した場合には、Niなどの金属は高温で水蒸気酸化を受ける。水蒸気酸化を防止するには、還元性のガスを混入させることが効果的であるが、本発明の電解槽のカソード側においては、高純度の水素を製造することが目的であるので、還元性のガスとして水素を混入させるのが適当である。電解槽で広く利用されているNi電極では、曝露雰囲気中の水蒸気に対する水素のモル比： $H_2/H_2O$ が0.01以上、このましくは0.04以上であれば、水蒸気酸化を起こさないため、この濃度が必要な最低限の水素分圧となる。

- [0012] 電解電圧は、電解槽のアノード側とカソード側での酸素分圧により変化し、 $P_{O_2}$  (カソード側) /  $P_{O_2}$  (アノード側) をできるだけ大きくすることが電解電圧の低減に有効である。
- [0013] しかしながら、電解槽のカソード側に混入させる水素濃度を高くすると、カソード側での酸素分圧が低下し、電圧上昇の要因になるため、混入させる水素濃度はできるだけ低く抑えることが好ましい。
- [0014] 特に、電解槽のアノード側の出口付近での還元性ガスと酸性ガスとのモル比：還元性ガス／酸性ガスは0.4以下となるため、電解電圧低減効果を発揮させるためには、電解槽のカソード側の入り口での $H_2/H_2O$ は、0.4以下、好ましくは0.2以下におさえるのがよい。
- [0015] 混入させる水素は、水蒸気電解で生成した水素の一部を入口に循環させれば、システムが簡略化するため好ましい。
- [0016] 電解槽のアノード側では、還元性ガスの濃度は、入り口で最も高く出口に向かって低下する。したがって、酸素分圧は、入口で最も小さく、出口で最も大きくなる。一方、電解槽のカソード側では、水素が生成するので、出口に向かって水素濃度が上昇し、それに伴って酸素分圧は、出口に向かって小さくなる。電解槽のカソード側での水蒸気の流れと、アノード側での還元性ガスの流れが同じ向きの場合には、入口で最も $P_{O_2}$  (カソード側) /  $P_{O_2}$  (アノード側) が大きく、出口で最も小さくなるため、電流密度の不均一性が増し、熱応力などの発生の原因となる。このため、電解槽のカソード側での水蒸気の流れと、アノード側での還元性ガスの流れを、互いに向い合う流れ(

向流)とすることが好ましい。

- [0017] なお、電解槽のアノード側に供給する還元性ガスに水蒸気を加えて炭素の析出を抑制することができる。この場合、還元性ガスに対する水のモル比は0.4以下、好ましくは0.2以下とするのがよい。
- [0018] アノード電極およびカソード電極は、ガスの拡散性を有し、電子伝導および電極触媒としての活性を有していることが必要である。
- [0019] 上記に説明した電解槽内の好ましい雰囲気である $H_2/H_2O < 0.4$ の条件下で酸化物を形成しない金属材料を主として、アノード電極及びカソード電極を構成することが好ましい。このような条件下で酸化物を形成せずに、電子伝導および触媒活性を持つ金属として、Ni, Fe, Co, Cu, Pt, Ag, Pd, Ruあるいはこれらの混合物や合金などが挙げられる。
- [0020] なお、電極材料としては、高温での焼結を抑制するために、セラミック粉末と混合したサーメットとして用いることが一般的であるが、混合するセラミックとしては、 $H_2/H_2O < 0.4$ の条件下で安定であり、電解質材料との反応性・結合性・熱膨張率の近似性および酸素イオン伝導性或いは酸素イオン・電子伝導性を考慮して選定することができる。
- [0021] 本発明にかかる装置においては、 $ZrO_2$ 、 $CeO_2$ 、 $LaCrO_3$ 、 $LaTiO_3$ 、 $LaGaO_3$ などに、一部元素置換して、酸素イオン伝導性や電子伝導性を向上させたものを、アノード電極及びカソード電極の材料として用いることが好ましい。特に、電子及び酸素イオンの伝導性を有する材料を用いると、電極とした場合に反応サイトが多くなり、酸素イオンの拡散できる面積も増えるために、反応過電圧の低減に有効である。
- [0022] また、水蒸気電解槽においては、複数の電解セルを直列に接続して多段化する場合には、アノード電極とカソード電極を接続するインターコネクターが必要となるが、このインターコネクターは、電解槽のアノード側およびカソード側のガスの両方に接し、これらを分離(ガスシール)する役目も果たしている。通常のSOFCセルや高温水蒸気電解セルでは、片側が還元雰囲気、もう一方が酸化雰囲気であるため、これらに適する材料の選定が難しく、またセルの製造も困難であった。具体的には、現状では、還元雰囲気及び酸化雰囲気の両方に適するインターコネクターの材料としては、ラ

ンタン・クロマイトなどの限定されたセラミックしか見出されておらず、この材料からは緻密な構造体を製造するのが困難であった。このため、この材料で製造したインターコネクターでは、電極の接合部でガスシールを確実にするのが難しかった。

[0023] 本プロセスでは、電解槽のアノード側及びカソード側の両方とも還元性雰囲気であるため、インターコネクター材料として、金属を用いることができ、これは成型・接合が容易であると共に、応力にも強く、信頼性の高い電解装置が製造できる。本発明で用いることのできるインターコネクター材料としては、NiやNi基合金、Fe基合金、Co基合金、Cu基合金、Ag基合金などを挙げることができる。

[0024] 図3に、本発明にかかるインターコネクター構造の概念を示す。電解槽5は、筒状の固体酸化物電解質の膜3によって外側のアノード側12と内側のカソード側11とに仕切られており、固体酸化物電解質の外側にアノード電極4が、内側にカソード電極2が配置されている。図3に示す装置においては、上下2つの筒形の電極・固体酸化物電解質複合体が、絶縁体21を介して接合されており、インターコネクター22によってアノードとカソードとが直列に接続されている。これによって、アノード及びカソードに直流電源を接続することにより、少ない電流で電解に必要な電圧を確保して電解反応を進行させることができる。電解槽のカソード側11には高温水蒸気が供給され、アノード側12には還元性ガス( $\text{CH}_4$ として示す)が供給されて、両電極に電力が供給されることによって、カソード側では水蒸気の電気分解が起こって水素が生成する。また生成した酸素イオンは固体酸化物電解質を通してカソード側に移動する。アノード側では、移動してきた酸素イオンと還元ガスが反応して、 $\text{CO}_2$ と $\text{H}_2\text{O}$ が生成する。本発明にかかる装置においては、電解槽のアノード側及びカソード側の両方が還元性雰囲気であるので、インターコネクター材料として、上述の金属材料を用いることができる。

[0025] また、本発明者らは、上述の米国特許6, 051, 125号とほぼ同じ技術について以前より研究を行っていたが、上記米国特許で提案されている天然ガスのみを電解槽のアノード側に供給する方法では次のような欠陥のあることを見出した。すなわち、電解槽の運転開始当初はほぼ上記米国特許に示されている条件と同じデータが得られるが、運転を継続していると電流値が次第に低下して、やがて運転を継続できなく



なった。その理由について考察した結果、電解槽のアノード側にメタンを直接供給すると、高温のアノード側でメタンが分解を起こし、分解生成物である炭素が膜状に電極を覆うことにより電極の閉塞が生じるためであることが判明した。

[0026] 本発明の第2の態様は、上記に説明した生成炭素による電極の閉塞という問題を、コストをあまり掛けずに簡単な方法で防ぐ手法を提供することを課題とする。

[0027] 本発明者らは、上記の課題を解決する手段を見出すべく、鋭意研究を重ねた結果、電解槽のアノード側に供給する天然ガス(炭化水素含有ガス)に水蒸気または二酸化炭素を混入させることによって、炭化水素含有ガスがアノード側で分解して生成する炭素は、直ちに水蒸気及び二酸化炭素と反応してCOまたはCO<sub>2</sub>になるため、固体炭素が電極表面に析出することを防止できることを見出した。なお、固体酸化物電解質隔膜を利用した高温水蒸気電解装置において、固体酸化物電解質隔膜を通過して電解装置のアノード側に存在する酸素イオンによっても炭素を酸化させることはできるが、酸素イオンの量に比べて還元性ガスの量が多いため、この反応だけでは固体炭素の析出を防ぐことができない。また、炭素と水蒸気または二酸化炭素との反応により生ずるCOと水素は還元性ガスとしてアノード側の酸素イオンと反応するため、電解装置の電解電圧を下げることに寄与する。

[0028] 更に、本発明者らは、上記に説明した、固体酸化物電解質を隔膜として用いて電解槽をアノード側とカソード側に仕切った高温水蒸気電解装置のカソード側に水蒸気を供給し、アノード側に炭化水素含有ガスを供給して酸素イオンと反応させることにより電解電圧を低減させる高温水蒸気電解法において、電解装置のアノード側から排出される排ガスには、供給されるガス中の炭化水素等とカソード側から固体酸化物電解質隔膜を通過する酸素との反応によって生成した水蒸気及び二酸化炭素が含まれることに着目し、このアノード側排ガスを、電解装置のアノード側に供給する炭化水素含有ガスに混入させることによって水蒸気及び／又は二酸化炭素を簡単に混入させることを見出した。

[0029] すなわち、本発明の第2の態様は、固体酸化物電解質を隔膜として用いて電解槽をアノード側とカソード側に仕切った高温水蒸気電解装置のカソード側に水蒸気を供給し、アノード側に炭化水素含有ガスを供給して酸素イオンと反応させることにより

電解電圧を低減させる高温水蒸気電解による水素製造方法において、電解装置のアノード側に供給する炭化水素含有ガスに、電解装置のアノード側から排出される排ガスを混入することを特徴とする水素製造方法に関する。

[0030] また、本発明の第2の態様は、かかる方法を実施するための装置にも関する。よって、本発明の更に他の態様は、固体酸化物電解質の隔膜によってアノード側とカソード側に仕切られている電解槽、炭化水素含有ガスを電解槽のアノード側に供給する管路、水蒸気を電解槽のカソードに供給する管路を具備し、更に、電解槽のアノード側から排出される排ガスを、電解槽のアノード側に供給される炭化水素含有ガス中に混入させる管路を具備することを特徴とする水素の製造装置に関する。

[0031] なお、本発明方法においては、電解装置のアノード側には、炭化水素含有ガスを供給する。ここで、炭化水素含有ガスとは、天然ガスやメタン等の炭化水素を含むガスを意味する。また、本明細書で用いる「還元性ガス」という表現は、本発明にかかる水蒸気電解槽において固体酸化物電解質膜を通して電解槽のアノード側に通過してくる酸素と反応して、アノード側での酸素濃度を低下させることのできるガスを意味する。

[0032] 本発明の第2の態様において使用される固体酸化物電解質膜を用いた高温水蒸気電解による水素の製造装置の基本原理を図4を参照して説明する。

[0033] 高温水蒸気電解槽113は、固体酸化物電解質の隔膜114によってアノード側115とカソード側116に仕切られている。高温水蒸気119を電解槽のカソード側116に、炭化水素含有ガス110を電解槽のアノード側115に供給して、電力117をAC-DC変換器118で直流に変換して電解槽に通電すると、カソード側116に供給された高温水蒸気119は電解作用で水素と酸素に分解される。生成した水素120が、高純度水素として回収される。一方、生成した酸素121は酸素イオンとなり、固体酸化物電解質の隔膜114を選択的に通過してアノード側115に移動する。ここで、アノード側115に炭化水素含有ガス110を供給すると、酸素イオン121が炭化水素含有ガスと反応して消費され、酸素イオンの濃度勾配の形成に寄与するので、水の電解に必要な電圧が下がり、電力消費量は大幅に低減される。

[0034] 本発明の第2の態様は、高温水蒸気電解槽のアノード側に供給する炭化水素含有

ガスに、電解槽のアノード側から排出される排ガスを混入させることを特徴とする。本発明にかかる方法を図5を参照して説明する。なお、以下においては、炭化水素ガスとして、適宜メタンを例にとつて説明するが、本発明はかかる記載に限定されるものではなく、他の炭化水素ガスにも適用できる。

[0035] 図5に示すシステムにおいて、炭化水素含有ガスを、上記に説明した高温水蒸気電気分解槽のアノード側に供給すると共に、高温水蒸気を電気分解槽のカソード側に供給し、電力を供給して高温水蒸気の電気分解を行う。電解槽のアノード側からは高温の排ガスが、カソード側からは高温の水素含有ガス(水素と水蒸気を含む)が生成する。本発明のシステムでは、この電解槽のアノード側から排出される高温の排ガスを、電解槽アノード側に供給される炭化水素含有ガスに混入する。

[0036] 上記に説明したように、本発明の第2の態様に係る方法は、電解槽のアノード側に供給する炭化水素含有ガスに、電解槽のアノード側から排出される排ガスを混入して、電解槽アノード側に供給することを特徴とするものである。これによって、混入した排ガス中に含まれる水蒸気及び二酸化炭素が、電解槽のアノード側においてメタン等の炭化水素の熱分解によって生成する炭素と直ちに反応してCO又はCO<sub>2</sub>となるため、電解槽アノード側での固体状炭素の発生を防ぎ、炭素による電極の汚染を防止することができる。

[0037] しかしながら、この場合であっても、水蒸気の添加量が不足であると、電極上に炭素皮膜が生成して障害が生ずる。理論上は、炭素皮膜の生成を防止するためには、水蒸気または二酸化炭素の合計の添加量は、電解槽アノード側に供給される炭化水素含有ガス中の炭素量(炭素原子換算モル数)と等モル量であれば、炭化水素含有ガスの炭素がすべてCOに転換される量であるので炭素の析出は起こりにくくなる。しかしながら、より確実に炭素析出を防止するためには、炭化水素含有ガスに混入する水蒸気または二酸化炭素の合計の添加量は、電解槽アノード側に供給される炭化水素含有ガス中の炭素量(炭素原子換算モル数)と等モル量以上であることが好ましい。炭化水素の炭素量と等モルよりも過剰に水蒸気を加えた場合は、メタンの炭素が二酸化炭素にまで酸化されるが、2倍モル量までは、二酸化炭素の発生に伴い水素が発生し、その水素が還元剤として酸素イオンと反応するので、エネルギーの無

駄は殆ど生じない。 $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ の反応は発熱反応であり、この反応を進行させるためにエネルギーを供給する必要はない。メタンと水とのトータルの反応である $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$ と、 $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ の反応はやや吸熱反応であるので、反応全体を進行させるためには熱供給を行う必要があるが、この熱エネルギーは電解の時に過電圧として加えられる電気エネルギーよりも小さいために、外部より加熱する必要はない。

[0038] メタンの2倍モルの水蒸気を添加するために必要なエネルギーはかなり大きく、エネルギー消費を押さえるためには高効率の熱交換器によって、電解槽から排出される高温の排ガス(オフガス)の熱を利用することが必要となる。一方、オフガスの成分は、メタンの酸化により生じた水と二酸化炭素が2:1で存在し、かつ、未燃の還元ガス成分(メタン等の炭化水素)を含んでいる。従って、本発明方法によれば、外部から水蒸気を添加する代わりに、電解槽アノード側から排出されるオフガスを、供給炭化水素含有ガスに添加すれば、高温オフガスをそのまま使用することにより熱交換の必要がなく、オフガスに含まれる水蒸気と二酸化炭素は共に炭素の析出を押さえる作用があり、さらに未燃の還元ガス成分がメタンと共に減極作用を起こすのでエネルギーをより有効に利用することができる。

[0039] メタンと水蒸気および二酸化炭素の混合ガスは、本発明にかかる高温水蒸気電解で使用される温度(650℃～1000℃程度)では、触媒により容易に反応して、COと水素、又は $\text{CO}_2$ と水素になる。この反応を積極的に利用すれば、メタンが電極に触れる前にすべてCO、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2$ に転換されるため、メタンが分解して電極を汚染することがなくなる。よって、本発明の好ましい態様は、上記記載の方法において、電解装置のアノード側に供給する炭化水素含有ガスとアノード側排ガスの混合ガスを、電解装置のアノードに接する前に、熱反応によって水素と一酸化炭素を主成分とする混合ガスに転換した後にアノードと接触するようにすることを更に特徴とする方法に関する。これを実現するためには、電解槽へ供給するメタンと水蒸気及び二酸化炭素の混合ガスが電極に当たる前に触媒層を通過する構造にすれば、メタンが直接電極に当たることが無く、電極汚染防止の目的を十分に達せられる。つまり、本発明にかかる電解装置においては、水蒸気と電解槽のアノード側排ガスとの混合ガスを電解槽の

アノード側に供給する管路に触媒層を配置して、炭化水素含有ガスとアノード側排ガスの混合ガスが、電解装置のアノードに接する前に、熱反応によって水素と一酸化炭素を主成分とする混合ガスに転換されるように構成することがより好ましい。

[0040] 上記に説明したように、メタンと水との反応による水素の生成はやや吸熱反応であることと、本発明にかかる高温水蒸気電解装置においては650～1000℃の高温を維持させる必要があるので、0.5V程度の過電圧ではエネルギーが不足する場合がある。特に固体酸化物電解質隔膜として薄いYSZ(イットリウム安定化ジルコニア)膜を採用することによって過電圧を小さくした場合などでは、水蒸気電解反応に必要な温度を維持するためにエネルギーの注入が必要となる。これを電気エネルギーで補うことは得策ではないので、メタンの燃焼エネルギーを利用することが好ましい。この場合には、メタンに酸素を加えて電解装置に供給することによって、メタンの部分酸化反応を起こさせ、この反応熱を利用するのが簡単で最も熱効率の高い方法である。この反応に必要な酸素の量はあまり多くはないので、酸素混入による危険性は殆どない。また酸素の代わりに空気を使用しても、窒素による廃熱の増加は大した大きさにはならない。さらに、この反応で生じた水蒸気とCOは電極の炭素析出防止に使われることとなるのでより好ましい。

[0041] よって、本発明の更に他の態様は、上記記載の水素製造方法において、電解装置のアノード側排ガスに酸素又は空気を混合し、得られた混合ガスを電解装置のアノード側に供給する炭化水素含有ガスに混入して、炭化水素含有ガスの部分酸化反応熱によって水素と一酸化炭素を主成分とする混合ガスに転換することを更に特徴とする方法に関する。

#### 実施例1

図6に示す実験装置1を用いて高温水蒸気電解による水素の製造実験を行った。一端が閉じた円筒形のスカンジウム安定化ジルコニア(SSZ)を固体酸化物電解質隔膜3として、その両側にアノード2及びカソード4としてNi-ジルコニアサーメット電極を配置した。これを電解槽5内に配置して、電解槽5をアノード側12とカソード側11とに仕切った。カソード側11には、生成する水素と水蒸気の混合ガスを排出する排気管6を設置し、また、電解槽のアノード側12に、還元性ガス( $\text{CH}_4$ として示す)を導

入するガス導入口7を形成した。

- [0042] ガス導入口7から電解装置のアノード側12にメタンを、カソード側入口8より水蒸気を供給して、700℃において、直流電源13よりアノード2及びカソード4に電力を供給することによって高温水蒸気電解を行った。生成ガス排気管6の出口9から水素が生成していることが確認された。

#### 実施例2

図7に示す高温水蒸気電解装置によって、本発明の第2の態様に係る高温水蒸気電解による水素製造の実験を行った。図7に示す高温水蒸気電解装置1は、一端が閉じた円筒状の形状の固体酸化物電解質の隔膜3の両側に電極（アノード2及びカソード4）を取り付けたもので、電解槽5をアノード側12とカソード側11とに仕切っている。カソード側11には、生成する水素と水蒸気の混合ガスを排出する排気管6が設置されている。また、電解槽のアノード側12に、炭化水素含有ガスを導入するガス導入口7が形成されている。この構造は、固体酸化物燃料電池（SOFC）のセルとほぼ同じであり、その製法もSOFCセルと殆ど変わらない。本実施例では、固体酸化物電解質隔膜3としてYSZ（イットリウム安定化ジルコニア）の薄膜（膜厚100  $\mu$  m）を使用し、YSZ膜3の両側に、ともにニッケルサーメットの電極2, 4を取り付け、外側の電極2をアノードと、内側の電極4をカソードとした。

- [0043] 電解試験は、電気炉の中に電解槽5を配置し、温度を1,000℃に保って直流電圧13を両極に与えることにより行った。本発明方法では、常圧で、電解槽のカソード側11には水蒸気のみを、アノード側12には、メタンに対して気体体積比で2倍の模擬排ガスを混合したものを流した。模擬排ガスとしては、水蒸気、二酸化炭素、メタンを4:2:1の割合で混合したものを供給した。実際のアノード側排ガスには、未燃ガスとしてメタンではなくメタンの反応により生じた水素とCOが含まれるが、ここではメタンで代用した。メタンの混入割合は燃料利用率を約85%と想定して決めた。なお、電解槽の外側をアノード側としたのは、アノードに析出する炭素の状態を観測しやすくするためである。

- [0044] また、比較実験として、上述の米国特許6,051,125号の方式に従い、常圧でカソード側11には水蒸気のみを、アノード側12にはメタンのみを流して実験を行った。更

に、アノード側12を開放してメタンを流さない条件、すなわち通常の高温水蒸気電解法の条件を使用して比較実験を行った。実験は、電極に直流電圧を与えて電圧対電流を観測するとともに、適当な時間の電解を行った後にアノードの状態を観察した。

[0045] アノード側12にメタンを供給しない通常の水蒸気電解法では、開路電解電圧、すなわち電圧を上げていった時に電流が流れ始める電圧が約0.9Vであり、実用的な水蒸気電解電流値である $1\text{A}/\text{cm}^2$ の条件では2Vの電解電圧が必要であった。これに対し、上記米国特許の方式および本発明方法では、開路電圧が明確な値とならず、非常に小さい値の電圧で電解電流が流れ始め、電圧を上げていくとほぼ直線的に電流値が上がり、実用的な電流値である $1\text{A}/\text{cm}^2$ では1.3Vの電解電圧であった。この値は、上記米国特許明細書に定性的に記載されている事項から推定される数値と比べてかなり高い値であるが、本実施例で使用した電解槽のYSZ膜厚が $100\mu\text{m}$ と厚めであることから、妥当な値であると考えられる。しかし、本実施例で得られた電解電圧でも、天然ガスを使わない高温水蒸気電解と比べればかなり低い電解電圧となっており、原理的に米国特許の理論が正しいことを示唆している。

[0046] 電解槽のアノード側に供給する炭化水素含有ガスに水蒸気と二酸化炭素を混入させることによる電極汚染防止効果については、電解電圧1.3Vを長時間継続させることで電流値の減少を観測することにより調べた。メタンのみを電解槽のアノード側12に供給した場合と、メタンに対して体積比2倍の模擬アノード排ガスを混合して電解槽のアノード側12に供給した場合の電解電流値の変化は、図8のグラフで示すように、メタンのみを供給した場合には電流値が下がり続けたのに対して、模擬アノード側排ガスをメタンに混合して供給した場合には電流値はほぼ一定のままであった。また、目視による電極(アノード)の観察でも、電解槽のアノード側12にメタンのみを供給した場合には、アノードは1時間後には炭素の析出がかなり生じていることが認められたが、メタンと模擬廃ガスを混合して電解槽のアノード側12に供給した場合には、10時間後においてもきれいな表面を維持していた。

[0047] この試験結果から、電解槽のアノード側に炭化水素含有ガス(メタン)を供給する高温水蒸気電解法において、メタンのみを電解槽のアノード側に供給する方法では、

数時間の電解で電極の閉塞が生じ始めるので、連続運転が困難であることが示される。しかし、メタンに水蒸気と二酸化炭素を含むアノード側排ガスを加えて電解槽のアノード側に供給した場合には、排ガスの混入量がメタンの2倍体積比程度であれば、殆ど炭素の析出による影響が生ずることなく、実用的な長時間運転が可能であることが示された。別の実験で、電解槽のアノード側12に供給するメタンに混入する水蒸気及び二酸化炭素の比を変化させて実験を行ったところ、混入する水蒸気の量がメタンの2倍体積比以下であっても、すぐに電極の閉塞が生ずることはなかったが、メタンと排ガス中の水蒸気および二酸化炭素の合計との比が等モル比の場合には、比較的短時間で閉塞の開始が認められた。これまでの試験では、メタンに添加する水蒸気と二酸化炭素の合計をメタンの2倍モル比としたときには全く炭素の析出が観測されていないので、2倍モル比の水蒸気と二酸化炭素を含むアノード側排ガスの混合が電極の閉塞防止に最も好ましい量と考えられる。これ以上の排ガスを混合することは、電極の閉塞に関しては好ましいことであっても、電解槽のアノード側に供給されるメタンの濃度が下がるために、電解電流値が大きく取れなくなるので好ましいとは言えない。

[0048] ちなみに、アノード側排ガスの代わりに外部から水蒸気を混合する方法では、アノードの閉塞を防止することはできるが、水から水蒸気を作って電解槽の運転温度(650℃～1000℃程度)にまで上昇させるためのエネルギーを必要とするので、電解過電圧が小さいときには余分なエネルギーの消費となる。また本発明方法では、アノード側排ガス中に含まれる未燃ガス(残留メタン)が再使用されることとなるので、水蒸気をメタンの2倍モル混入させる場合で比較すれば、未燃ガスを約40%減らすことができる。

[0049] 本発明の各種態様は以下の通りである。

[0050] 1. 固体酸化物電解質を隔膜として用いて電解槽をアノード側とカソード側に仕切った高温水蒸気電解装置のカソード側に水蒸気を供給し、アノード側に炭化水素含有ガスを供給して酸素イオンと反応させることにより電解電圧を低減させる高温水蒸気電解による水素製造方法において、電解装置のアノード側に供給する炭化水素含有ガスに、電解装置のアノード側から排出される排ガスを混入することを特徴とす



る水素製造方法。

- [0051] 2. 電解装置のアノード側に供給する炭化水素含有ガスの炭素原子換算のモル数に対して、水蒸気と二酸化炭素の和が等モル比以上となるようにアノード側からの排ガスを混入することを特徴とする上記第1項に記載の水素製造方法。
- [0052] 3. 電解装置のアノード側に供給する炭化水素含有ガスの炭素原子換算のモル数に対して、水蒸気と二酸化炭素の和が約2倍モル比となるようにアノード側からの排ガスを混入することを特徴とする上記第1項に記載の水素製造方法。
- [0053] 4. 電解装置のアノード側に供給する炭化水素含有ガスとアノード側排ガスの混合ガスを、電解装置のアノードに接する前に、熱反応によって水素と一酸化炭素を主成分とする混合ガスに転換した後にアノードと接触するようにすることを特徴とする上記第1項～第3項のいずれかに記載の水素製造方法。
- [0054] 5. 電解装置のアノード側排ガスに酸素又は空気を混合し、得られた混合ガスを電解装置のアノード側に供給する炭化水素含有ガスに混入して、炭化水素含有ガスの部分酸化反応熱によって水素と一酸化炭素を主成分とする混合ガスに転換することを特徴とする上記第1項～第4項のいずれかに記載の水素製造方法。
- [0055] 6. 固体酸化物電解質の隔膜によってアノード側とカソード側に仕切られている電解槽、炭化水素含有ガスを電解槽のアノード側に供給する管路、水蒸気を電解槽のカソードに供給する管路を具備し、更に、電解槽のアノード側から排出される排ガスを、電解槽のアノード側に供給される炭化水素含有ガス中に混入させる管路を具備することを特徴とする水素の製造装置。
- [0056] 7. 水蒸気と電解槽のアノード側排ガスとの混合ガスを電解槽のアノード側に供給する管路に触媒層を配置して、炭化水素含有ガスとアノード側排ガスの混合ガスが、電解装置のアノードに接する前に、熱反応によって水素と一酸化炭素を主成分とする混合ガスに転換されるように構成したことを特徴とする上記第6項に記載の水素の製造装置。
- [0057] 8. 固体酸化物電解質の隔膜によってアノード側とカソード側に仕切られている電解槽、還元性ガスを電解槽のアノード側に供給する管路、水蒸気を電解槽のカソードに供給する管路を具備する高温水蒸気電解法による水素製造装置であって、アノ

ード電極及びカソード電極の材質として、400～1000℃の温度の還元性雰囲気中において安定なセラミックと金属からなるサーメットを用いることを特徴とする装置。

- [0058] 9. 電極材料として用いるサーメットとして、400～1000℃の温度、及び雰囲気中の水蒸気に対する水素のモル比： $H_2/H_2O$ 、或いは還元性ガスに対する水のモル比が0.4以下の雰囲気条件下で、平衡反応として酸化物を形成しない金属を主体とするサーメットを用いることを特徴とする上記第8項に記載の装置。
- [0059] 10. 電極材料として用いるサーメットとして、Niサーメットを用いることを特徴とする上記第8項に記載の装置。
- [0060] 11. 電極材料として用いる金属サーメットとして、金属に混合するセラミックの主体が、酸素イオン伝導体或いは酸素イオン・電子伝導体である材料を用いる上記第8項～第10項のいずれかに記載の装置。
- [0061] 12. 固体酸化物電解質として、スカンジウム安定化ジルコニア (SSZ) 又はイットリウム安定化ジルコニア (YSZ) を用いる上記第8項～第10項のいずれかに記載の装置。
- [0062] 13. 電解槽のカソード側で生成する水素ガスの一部を、電解槽のカソード側に供給する水蒸気に混入させる管路を更に具備することを特徴とする上記第8項～第12項のいずれかに記載の装置。
- [0063] 14. 電解槽のカソード側での水蒸気の流れと、電解槽のアノード側での還元性ガスの流れが、互いに向流となるように構成されていることを特徴とする上記第8項～第13項のいずれかに記載の装置。
- [0064] 15. 複数のアノード電極及びカソード電極が、金属製のインターコネクターによって直列に接合されている上記第8項～第14項のいずれかに記載の装置。
- [0065] 16. 固体酸化物電解質の隔膜によってアノード側とカソード側に仕切られている電解槽のアノード側に還元性ガスを供給し、カソード側に水蒸気を供給して、アノード電極及びカソード電極に電力を供給することによって、水蒸気の電解により水素を製造する方法であって、電解槽のカソード側に供給する水蒸気に水素を混入させることを特徴とする方法。
- [0066] 17. 電解槽のカソード側に供給する水蒸気に水素を、水蒸気に対する水素のモル

比： $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ が0.4以下0.01以上となる量で混入させることを特徴とする上記第16項に記載の方法。

- [0067] 18. 電解槽のカソード側での水蒸気の流れと、電解槽のアノード側での還元性ガスの流れを、互いに向流となるように水蒸気及び還元性ガスを供給する上記第16項又は第17項に記載の方法。

#### 産業上の利用可能性

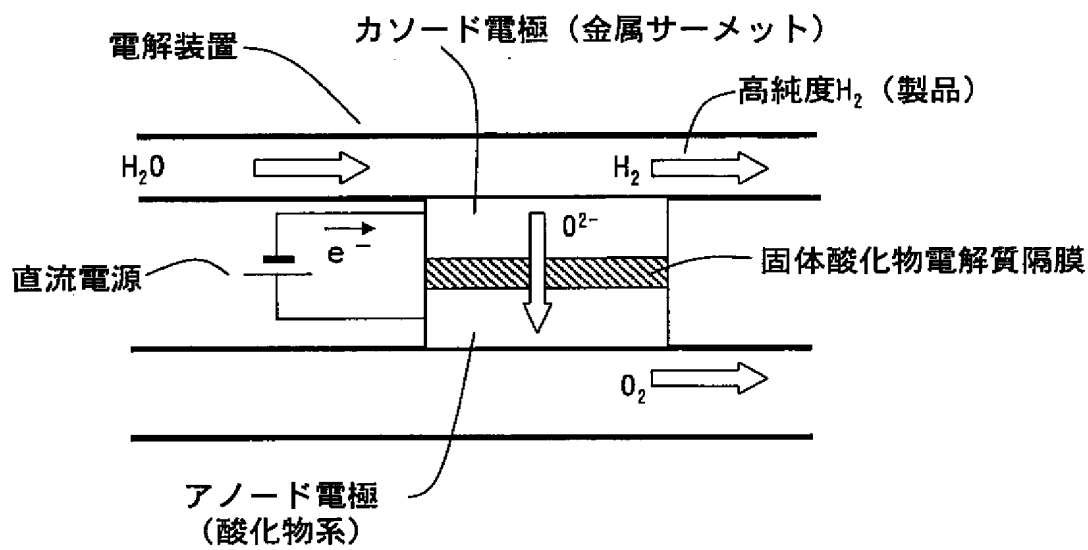
- [0068] 本発明によれば、本発明は、高温水蒸気電解により水素を製造する方法及び装置に関するものであり、特に、固体酸化物電解質隔膜によって電解槽をアノード側とカソード側に仕切った電解装置のカソード側に水蒸気を供給し、アノード側に還元性のガスを供給して電解を行うことによって、電解電力を低減した電解方法において用いるのに適した電解装置及びその最適の運転方法が提供される。
- [0069] また、本発明の第2の態様によれば、固体酸化物電解質隔膜によって電解槽をアノード側とカソード側に仕切った電解装置のアノード側に炭化水素含有ガスを供給し、カソード側に高温水蒸気を供給して水蒸気の電気分解を行うことによって水素を製造する方法において、炭化水素の熱分解で析出する固体炭素による電極の閉塞を防止するとともに、反応後のアノード側排ガスの持つ熱とその中に含まれる未燃ガス成分を有効に利用して、効率的に水素を製造することができる。

### 請求の範囲

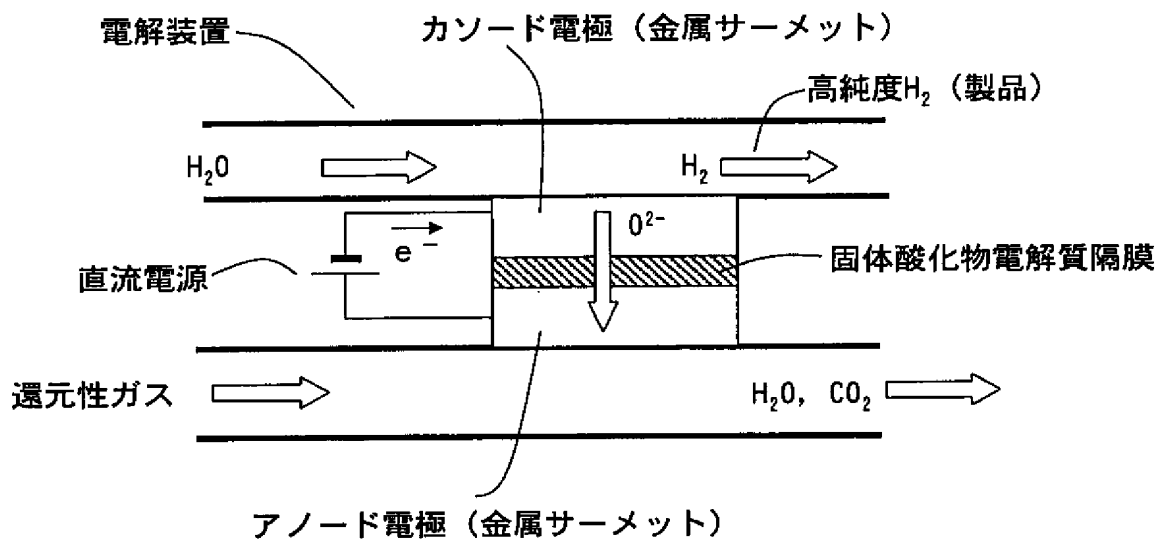
- [1] 固体酸化物電解質を隔膜として用いて電解槽をアノード側とカソード側に仕切った高温水蒸気電解装置のカソード側に水蒸気を供給し、アノード側に炭化水素含有ガスを供給して酸素イオンと反応させることにより電解電圧を低減させる高温水蒸気電解による水素製造方法において、電解装置のアノード側に供給する炭化水素含有ガスに、電解装置のアノード側から排出される排ガスを混入することを特徴とする水素製造方法。
- [2] 電解装置のアノード側に供給する炭化水素含有ガスの炭素原子換算のモル数に対して、水蒸気と二酸化炭素の和が等モル比以上となるようにアノード側からの排ガスを混入することを特徴とする請求項1に記載の水素製造方法。
- [3] 電解装置のアノード側に供給する炭化水素含有ガスの炭素原子換算のモル数に対して、水蒸気と二酸化炭素の和が約2倍モル比となるようにアノード側からの排ガスを混入することを特徴とする請求項1に記載の水素製造方法。
- [4] 電解装置のアノード側に供給する炭化水素含有ガスとアノード側排ガスの混合ガスを、電解装置のアノードに接する前に、熱反応によって水素と一酸化炭素を主成分とする混合ガスに転換した後にアノードと接触するようにすることを特徴とする請求項1〜3のいずれかに記載の水素製造方法。
- [5] 電解装置のアノード側排ガスに酸素又は空気を混合し、得られた混合ガスを電解装置のアノード側に供給する炭化水素含有ガスに混入して、炭化水素含有ガスの部分酸化反応熱によって水素と一酸化炭素を主成分とする混合ガスに転換することを特徴とする請求項1〜4のいずれかに記載の水素製造方法。
- [6] 固体酸化物電解質の隔膜によってアノード側とカソード側に仕切られている電解槽、炭化水素含有ガスを電解槽のアノード側に供給する管路、水蒸気を電解槽のカソードに供給する管路を具備し、更に、電解槽のアノード側から排出される排ガスを、電解槽のアノード側に供給される炭化水素含有ガス中に混入させる管路を具備することを特徴とする水素の製造装置。
- [7] 水蒸気と電解槽のアノード側排ガスとの混合ガスを電解槽のアノード側に供給する管路に触媒層を配置して、炭化水素含有ガスとアノード側排ガスの混合ガスが、電解

装置のアノードに接する前に、熱反応によって水素と一酸化炭素を主成分とする混合ガスに転換されるように構成したことを特徴とする請求項6に記載の水素の製造装置。

[図1]

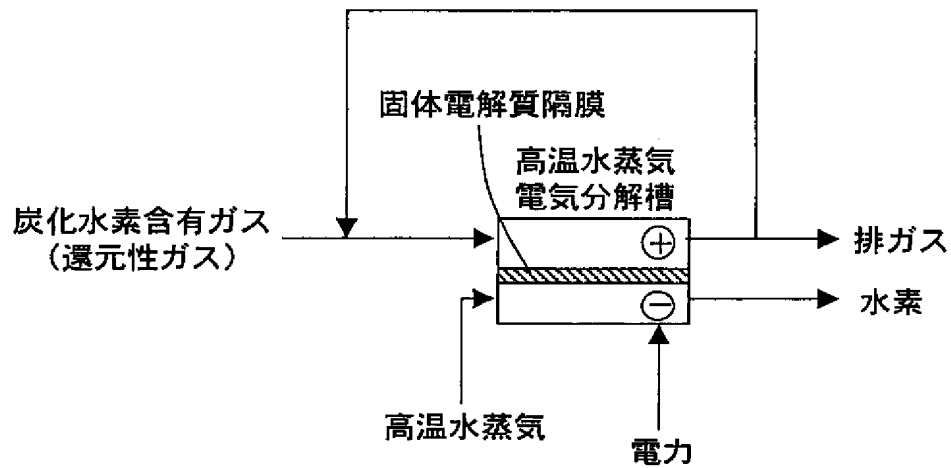


[図2]

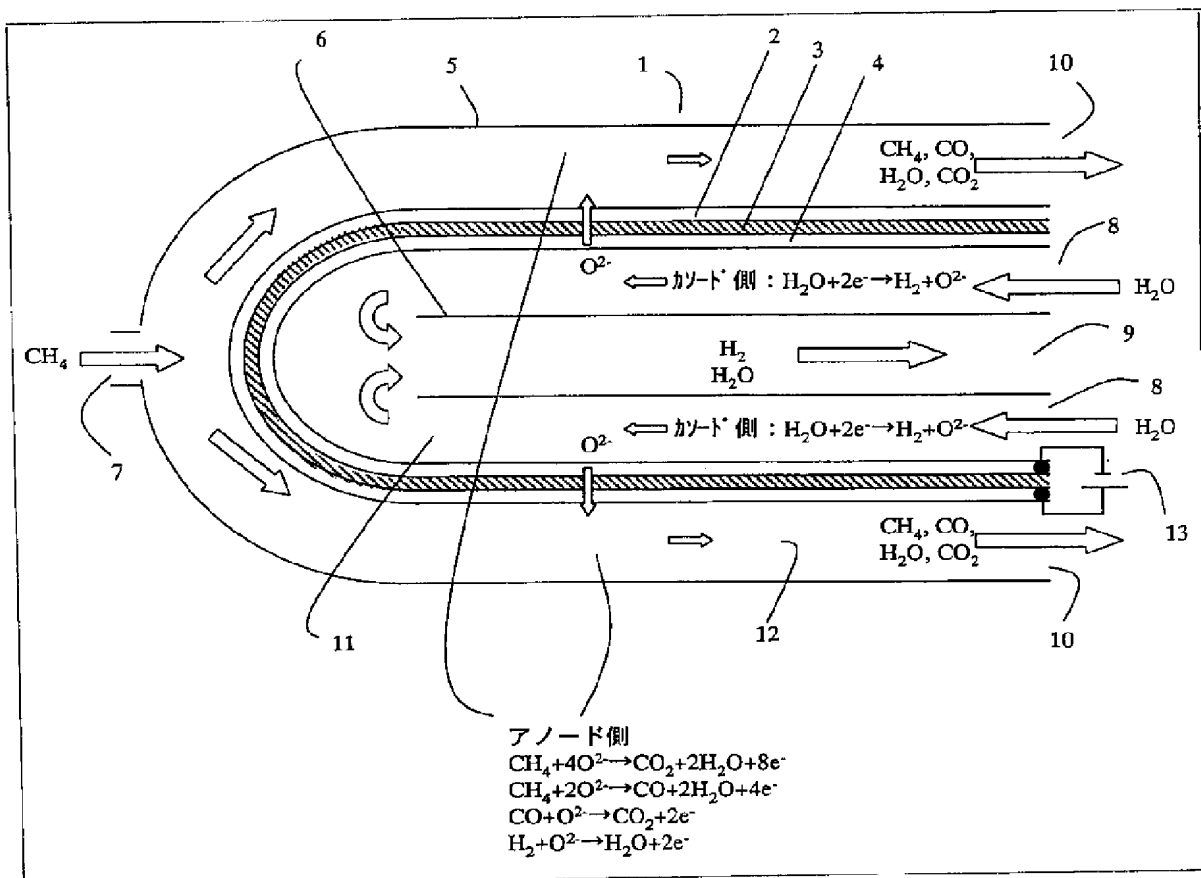




[図5]

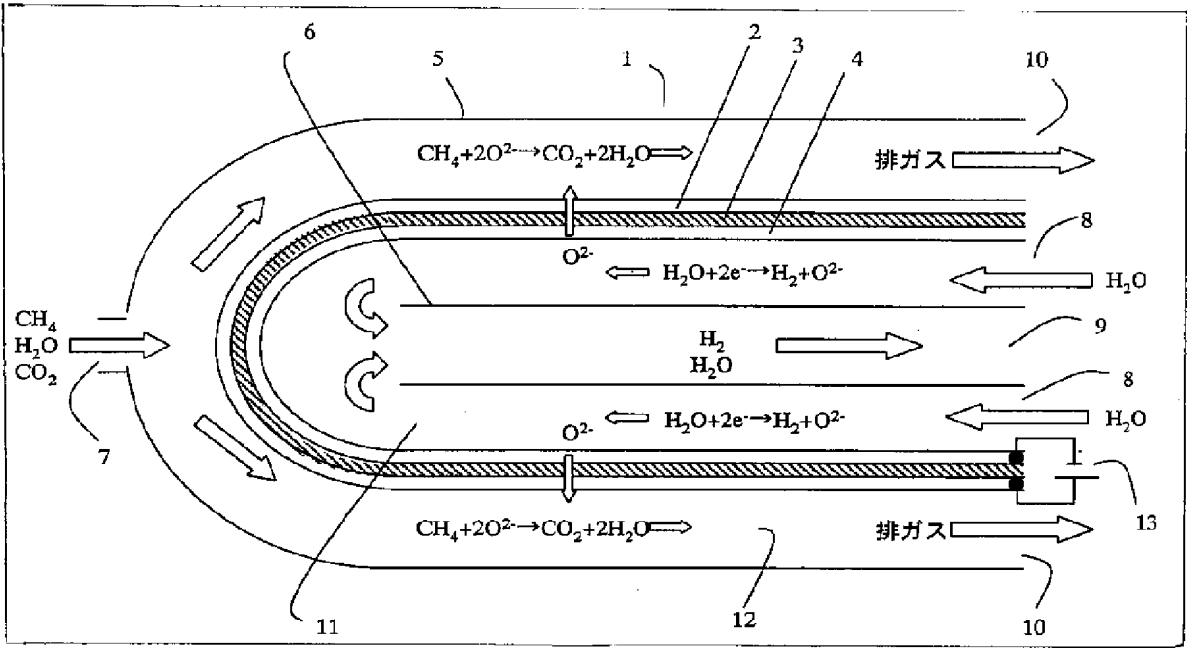


[図6]

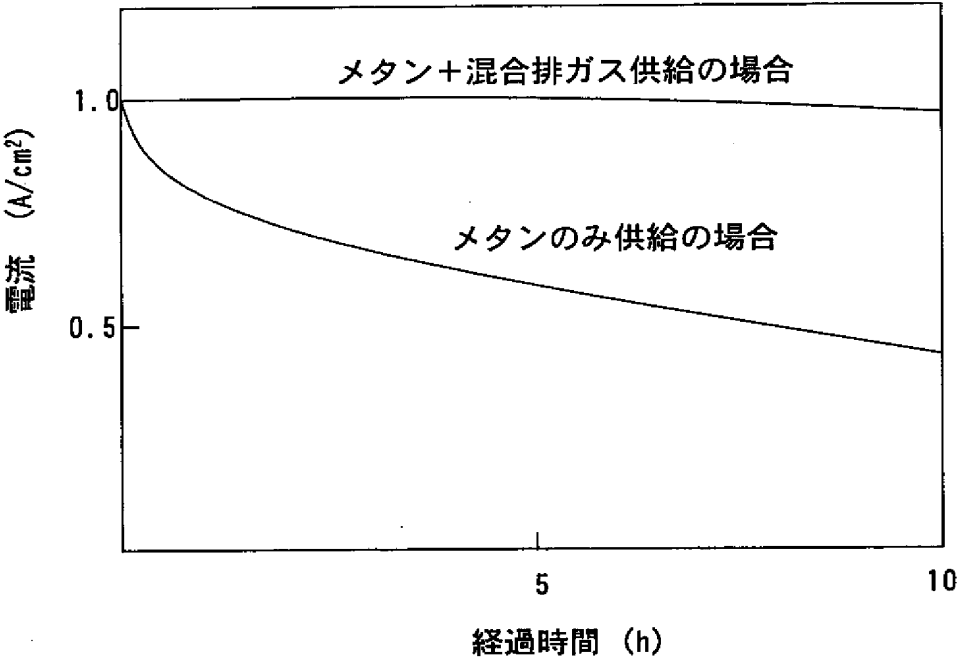




[図7]



[図8]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/002420

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C25B1/10, 9/00, 15/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C25B1/10, 9/00, 15/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

|                           |           |                            |           |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho       | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2005 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2005 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2005 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                            | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| E, A      | JP 2004-60041 A (Ebara Corp.),<br>26 February, 2004 (26.02.04),<br>& US 2004-124095 A1                        | 1-7                   |
| A         | JP 2002-285367 A (Meidensha Corp.),<br>03 October, 2002 (03.10.02),<br>(Family: none)                         | 1-7                   |
| A         | JP 11-269684 A (Japan Atomic Energy Research<br>Institute),<br>05 October, 1999 (05.10.99),<br>(Family: none) | 1-7                   |
| A         | JP 4-350188 A (Japan Atomic Energy Research<br>Institute),<br>04 December, 1992 (04.12.92),<br>(Family: none) | 1-7                   |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
19 May, 2005 (19.05.05)

Date of mailing of the international search report  
07 June, 2005 (07.06.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2005/002420

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                           | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A         | JP 2004-10952 A (Nippon Sanso Corp.) ,<br>15 January, 2004 (15.01.04) ,<br>Par. No. [0017]<br>(Family: none) | 1-7                   |

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> C25B1/10, 9/00, 15/08

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> C25B1/10, 9/00, 15/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

|             |            |
|-------------|------------|
| 日本国実用新案公報   | 1922-1996年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1971-2005年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2005年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2005年 |

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                               | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| E, A            | JP 2004-60041 A (株式会社荏原製作所) 2004. 02. 26<br>& US 2004-124095 A1 | 1-7              |
| A               | JP 2002-285367 A (株式会社明電舎) 2002. 10. 03<br>(パテントファミリーなし)        | 1-7              |
| A               | JP 11-269684 A (日本原子力研究所) 1999. 10. 05<br>(パテントファミリーなし)         | 1-7              |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19. 05. 2005

国際調査報告の発送日

07. 6. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

瀧口 博史

電話番号 03-3581-1101 内線 3425

4E

3032

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |  |                  |
|-----------------------|--|------------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*       | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
| A                     | JP 4-350188 A (日本原子力研究所) 1992. 12. 04<br>(パテントファミリーなし)           | 1-7              |
| A                     | JP 2004-10952 A (日本酸素株式会社) 2004. 01. 15, 【0017】<br>(パテントファミリーなし) | 1-7              |